

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/092231 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 38/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000906

(22) Date de dépôt international : 13 avril 2004 (13.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 04 492 10 avril 2003 (10.04.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR). Université Louis Pasteur [FR/FR]; 4 rue Blaise Pascal, F-67070 STRASBOURG (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MIOSKOWSKI, Charles [FR/FR]; 1, rue Baudelaire, F-67200 STRASBOURG (FR). RICKLING, Stéphane [FR/FR]; 2, rue de Rome, F-67000 STRASBOURG (FR). SCHULTZ, Patrick [FR/FR]; 15, rue Exelmans, F-67640 FEGERSHEIM (FR).

(74) Mandataires : PEAUCELLE, Chantal etc.; CABINET ARMENGAUD AINE, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MACROMOLECULES AUTO-ASSEMBLED AND PHOTOPOLYMERISED AROUND CARBON NANOTUBES A METHOD FOR PRODUCTION AND APPLICATION THEREOF

(54) Titre : MACROMOLECULES AUTO ASSEMBLÉES ET PHOTOPOLYMERISÉES AUTOUR DE NANOTUBES DE CARBONE, UN PROCEDE POUR LEUR PREPARATION, ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to macromolecules auto-assembled and photopolymerised around carbon nanotubes. Said macromolecules are essentially formed from rings of lipid compounds, polymerised about the nanotubes, said polymerised compounds being obtained from lipid molecules with one or two chains A, bonded to a group Z where A is a chain, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-C}\equiv\text{C-C=C-(CH}_2\text{)}_n$, where n and m, independently = whole numbers from 1 to 16 and Z is a polar head group embodied by a -COOH, -CO-NH-Y, -NH₂ or N^{+(R)₃}, where R is an alkyl with C₁ to C₄ and Y is a -(CH₂)₄-C(R₁)-N(CH₂-COOH)₂ group with R= H, or a COOH group, where A is a single lipid chain or a group of structure (I) or (II), where R₂ = a COOH, or -CO-NH-Y₁ group with Y₁ = a -(CH₂)₄-C(R₃)-N(CH₂-COOH)₂ group with R₃ = H or a COOH group, where Z and R₂ can also be neutral polar head groups of the sugar or polysaccharide type. The above is of application particularly to the protection and purification of nanotubes, as a hydrophobic molecule or membrane protein vector or as a molecular motor.

(57) Abrégé : L'invention concerne des macromolécules auto assemblées et photopolymérisées autour de nanotubes de carbone. Ces macromolécules sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant les nanotubes, ces composés polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z : - A représentant une chaîne, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-C}\equiv\text{C-C=C-(CH}_2\text{)}_n$, n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16, et - Z représentant une tête polaire constituée par un groupe -COOH, -CO-NH-Y_n, -NH₂ ou N^{+(R)₃}, R étant un alkyle de C₁ à C₄, et Y un radical -(CH₂)₄-C(R₁)-N(CH₂-COOH)₂, avec R₁ représentant H ou un radical COOH dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure : -O-CH₂-O-CH₂-COO-R₂ ou CH-OR₂-O-CH₂-O- avec R₂ représentant un groupe -COOH, -CO-NH-Y₁, Y₁ étant un radical -(CH₂)₄-C(R₃)-N(CH₂-COOH)₂, avec R₃ représentant H ou un radical COOH, Z ou R₂ pouvant également être des têtes polaires hydrophiles neutres de type sucre ou polysaccharides. Applications notamment pour la protection et la purification de nanotubes, comme vecteur de molécules hydrophobes ou de protéines membranaires, ou comme moteurs moléculaires.

WO 2004/092231 A2

« Macromolécules auto assemblées et photopolymérisées
autour de nanotubes de carbone, un procédé pour leur
préparation, et leurs applications »

L'invention a pour objet des macromolécules auto assemblées et photopolymérisées autour de nanotubes de carbone, un procédé pour leur préparation, et leurs applications.

Depuis leur découverte au début des années 1990 par Iijima (Nature 354, 56(1991)), les nanotubes et notamment les nanotubes de carbone, ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physiques, électroniques ou thermiques. La majorité des applications nécessitent un très haut niveau de pureté des nanotubes, et de nombreuses méthodes de purifications ont été décrites, que ce soit par oxydation, par filtration ou encore par chromatographie. Très souvent, après ces processus, les nanotubes sont endommagés (oxydation, rognures aux extrémités,...) ou voient leur structure graphitique modifiée (fonctionnalisation covalente sur les bouts ou les parois latérales des tubes), ce qui entraîne une altération parfois très importante de leurs propriétés.

On mesure donc l'intérêt d'une méthode de purification efficace et non destructive.

Les travaux des inventeurs dans ce domaine montrent que certains composés peuvent s'auto-organiser autour de nanotubes en formant des anneaux et les protéger ainsi contre toute détérioration au cours de leur manipulation. Avantageusement, ces composés peuvent être détachés des nanotubes et récupérés pour des applications d'intérêts, les nanotubes étant alors obtenus avec un niveau de pureté très élevé.

L'invention a donc pour but de fournir de nouveaux composés utilisables pour la protection des nanotubes.

Elle vise également une méthode de purification de nanotubes mettant en œuvre ces composés.

Selon encore un autre aspect, l'invention vise les nouvelles structures avec auto-assemblage desdits composés autour des nanotubes et leurs applications, notamment pour la protection et la purification de nanotubes, ou encore la 5 vectorisation de produits actifs.

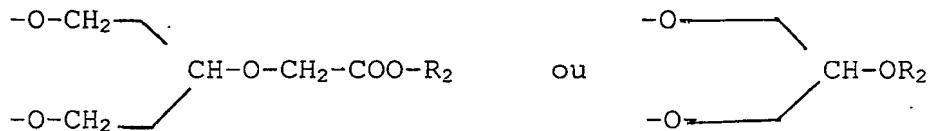
Les nouvelles structures avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes sont caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant des nanotubes, ces composés 10 polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z :

- A représentant une chaîne, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$

- n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16, et

15 - Z représentant une tête polaire constituée par un groupe $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}$, $-\text{NH}_2$ ou $\text{N}^+(\text{R})_3$, R étant un alkyle de C1 à C4, et Y un radical $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_1)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, avec R_1 représentant H ou un radical COOH dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure :

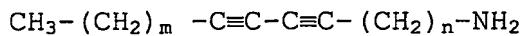
20



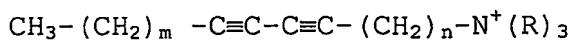
25 avec R_2 représentant un groupe $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}_1$, Y_1 étant un radical $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_3)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, avec R_3 représentant H ou un radical COOH,

ou Z ou R_2 peuvent être également des têtes polaires hydrophiles, neutres, de type sucre ou polysaccharide.

30 Des composés lipidiques préférés polymérisables sont des lipides amine de formule



ou des ammoniums quaternaires de formule



D'autres composés lipidiques préférés polymérisables sont des lipides acides bi-brins, c'est-à-dire avec deux chaînes A fixées à Z.

D'autres composés encore sont des lipides fonctionnalisés 5 par un groupe chélatant, comme l'acide nitrilotriacétique (NTA) ou l'acide iminodiacétique (IDA).

L'invention vise également un procédé d'obtention des structures définies ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à

10 - mettre en contact des nanotubes bruts avec une solution de lipides de manière à former une suspension stable ;

- polymériser les lipides qui se sont auto-arrangés autour des nanotubes ;

15 - récupérer les nanotubes enrobés par des anneaux constitués par les lipides polymérisés.

Avantageusement, les nanotubes bruts sont soniqués dans la solution de lipides.

20 Dans le procédé de l'invention, ces lipides sont en solution dans un milieu aqueux tamponné contenant avantageusement un détergent. On citera comme détergent, le sodium dodécyl sulfate (SDS).

Après la sonication, le détergent est éliminé par dialyse.

25 La suspension de nanotubes dans le tampon aqueux est soumise à un traitement pour polymériser les lipides.

On a recours à une irradiation sous ultra-violet.

30 Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention, les structures obtenues sont soumises à un traitement afin de séparer les nanotubes entourés d'anneaux lipidiques polymérisés de toutes les impuretés contenues dans le brut de synthèse des nanotubes.

Cette étape est réalisée, par exemple, par chromatographie par exclusion de taille.

Des phases stationnaires constituées par de la silice à porosité contrôlée, tel que le produit commercialisé sous la dénomination CPG (pour "controlled pore glass") par Millipore Corp., se sont révélées satisfaisantes. Une ou plusieurs 5 étapes de purifications peuvent être réalisées et la porosité avantageusement modifiée selon l'étape de purification. On obtient ainsi des nanotubes de grande pureté.

Il est également possible de retirer les anneaux en appliquant un champ électrique, par exemple dans un dispositif 10 d'électrophorèse.

Les nanotubes entourés de macromolécules polymérisées ainsi obtenus présentent des propriétés avantageuses dans de nombreuses applications.

Les nanotubes entourés des hémimicelles photopolymérisées 15 permettent d'effectuer, notamment, un raccourcissement contrôlé des tubes par sonication.

On sait que les nanotubes monofeuilllets sont sensibles à la sonication forte et qu'une exposition prolongée à des ultrasons provoque une forte dégradation des tubes, 20 essentiellement par un phénomène de rognure des nanotubes par leurs extrémités.

De même, on a pu noter que les parois latérales des nanotubes sont fortement endommagées après une sonication intense, ce qui perturbe la structure graphitique des 25 nanotubes et altère leurs propriétés électroniques.

Il s'avère que les nanotubes mono parois de l'invention, qui sont entourés de macromolécules polymérisées, permettent de contrôler leur raccourcissement..

Les inventeurs ont en effet constaté qu'en soumettant des 30 échantillons de nanotubes mono parois, recouverts de lipides polymérisés, tel que décrit ci-dessus, à un traitement de sonication, il est possible de couper les nanotubes et d'atteindre, par exemple, des tailles moyennes de l'ordre de 400 nm après 2 heures de sonication.

Comme illustré dans les exemples, on peut ainsi obtenir des nanotubes mono parois coupés à des tailles voisines sous forme de tubes isolés ou en petits fagots, ce qui montre que la coupure ne s'est pas faite par une rognure aux extrémités, 5 mais plutôt par cassure des nanotubes en deux.

Le lipide polymérisé à la surface des nanotubes sert donc de protection pour les nanotubes.

Les espèces polymériques de l'invention en forme d'anneaux qui ont été détachés des nanotubes de carbone par 10 électrophorèse constituent de nouveaux vecteurs de molécules hydrophobes ou de protéines membranaires, car l'intérieur de ces anneaux est de structure bicouche membranaire.

Comme indiqué ci-dessus, les macromolécules formées de lipides polymérisés à la surface des nanotubes sont 15 hydrophobes dans leur partie interne et hydrophiles dans leur partie externe.

Ils constituent donc des vecteurs d'intérêt pour des molécules hydrophobes dans des milieux aqueux.

L'invention vise donc l'application des anneaux 20 polymériques détachés des nanotubes comme vecteurs de produits hydrophobes.

Les produits hydrophobes auront tendance, lorsqu'on les met en contact avec lesdites macromolécules polymérisées, à se placer à l'intérieur de la poche hydrophobe présentée par les 25 lipides polymérisés. Ces derniers sont solubles en milieu aqueux en raison de leur partie hydrophile extérieure et l'ensemble lipide/produit hydrophobe sera alors également soluble.

Cette application utilise les nanotubes pour la 30 fabrication de transporteurs de molécules non hydrosolubles en particulier des médicaments et des protéines hydrophobes.

En utilisant des lipides de taille appropriée, il est possible de disposer de recouvrements mimant la membrane cellulaire, les macromolécules polymérisées autour des

nanotubes pouvant être apparentées à des bi-couches lipidiques.

Avec des lipides dont la taille est de l'ordre de grandeur de celle des lipides d'une membrane cellulaire, et des 5 nanotubes de diamètre approprié, l'invention fournit des structures dont les anneaux de recouvrement permettent de solubiliser des protéines membranaires. En mettant en contact, en milieu aqueux, des protéines membranaires avec des anneaux lipidiques polymérisés selon l'invention, la partie hydrophobe 10 des protéines membranaires entre en contact avec l'intérieur des anneaux. Le complexe macromolécule/ protéine est alors soluble en phase aqueuse, ce qui permet de solubiliser des protéines membranaires sans avoir recours à des détergents qui risquent de les endommager ou de les dénaturer.

15 Selon un autre aspect de grand intérêt, l'invention vise l'application des nanotubes mono et multi feuillets comme moteurs moléculaires.

20 Les nanotubes mis en œuvre comportent au plus quelques anneaux de lipide polymérisé, de préférence un seul anneau, et sont soumis à un champ électrique alternatif ou non de manière à déplacer le ou les anneaux le long du nanotube.

Les nouvelles structures de l'invention avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes sont 25 également utilisables pour la vectorisation de produits en général, permettant leur délivrance spécifique ou non spécifique. Elles présentent ainsi un grand intérêt dans divers domaines, notamment en pharmacie pour l'encapsulation de principes actifs de médicaments, ou en cosmétique et parfumerie, pour la vectorisation de fragrances, huiles 30 essentielles et autres, ou pour l'encapsulation de divers produits actifs comme les phéromones. Ces structures sont donc avantageusement utilisables dans les applications habituelles des liposomes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront donnés dans les exemples qui suivent et en se référant aux figures 1 à 3, qui représentent respectivement des photos au microscope électronique à transmission de structures et de 5 nanotubes selon l'invention,

- les figures 1a et 1b, correspondant respectivement à un échantillon brut de nanotubes mono parois et à un échantillon après une 2^{ème} étape de purification ;
- les figures 2a et 2b, correspondant respectivement à un échantillon brut de nanotubes multi feuillets et à un échantillon après une 2^{ème} étape de purification ; et
- la figure 3 a des nanotubes mono parois coupés après sonication forte d'une heure.

Exemple 1 : procédé d'obtention de structures selon 15 l'invention

Un échantillon de nanotubes bruts mono ou multi feuillets, quel que soit le procédé de synthèse, est soniqué pendant 5 min dans une solution de lipide (11,8) NTA (lipide à fonctionnalité nitrilotriacétique), à une concentration de 20 1mg/mL de tampon Tris (pH8) contenant 1% de SDS. Après sonication, les nanotubes sont sous forme de suspension stable dans le tampon aqueux. Le détergent est éliminé par dialyse contre du Tris sans SDS, pendant 48 h, en changeant le Tris toutes les 12 h. Une fois la dialyse terminée, on polymérise 25 le lipide qui s'est auto-arrangé autour des nanotubes en irradiant l'échantillon sous UV ($\lambda = 254$ nm) pendant 1 h, et on récupère les structures formées.

Exemple 2 : procédé de purification de nanotubes

On utilise la technique de chromatographie par exclusion 30 de taille avec comme phase stationnaire du CPG, commercialisé par Millipore Corp. (Lincoln Park, NJ, EUA).

Une première étape de purification est réalisée avec du CPG 3 000 A ayant une taille de pores moyenne de 300nm. Cette phase stationnaire est placée dans une colonne de 14 cm x 0,7

cm, et conditionnée avec une solution aqueuse de SDS à une concentration de 0,25%.

0,5mL de suspension de nanotubes irradiés (1mg/mL) monoparois ou multifeuilllets, et déposé sur la colonne et est 5 élué avec du SDS aqueux à une concentration de 0,25%. Le flux de l'éluant est réglé à environ 10mL/h. Après un volume mort de 4mL, on collecte 6 fractions de 2mL que l'on observe par microscopie électronique à transmission (TEM).

Pour les nanotubes multifeuilllets, on observe un maximum 10 de tubes dans la première fraction avec quelques impuretés (Fig.1). Les fractions suivantes contiennent essentiellement du carbone amorphe et d'autres impuretés, et quelques rares nanotubes. La première fraction est alors engagée dans une 15 deuxième étape de purification en déposant 0,5mL sur une colonne de 14 cm x 0,7cm contenant du CPG 1400 A (taille moyenne des cavités : 140 nm). Le même éluant est utilisé, et après un volume mort de 6mL, on récupère 6 fractions de 0,5mL, le flux d'éluant étant réglé à environ 10mL/h. Des 20 observations TEM ont montrés que la deuxième fraction contenait des nanotubes multifeuilllets purs, pratiquement dépourvus d'impuretés.

Le même procédé est utilisé pour la purification des nanotubes monoparois. Après la première étape de purification sur la colonne CPG 3000 A, on collecte des fractions de 2mL 25 après un volume mort de 4mL.

L'observation au microscope montre que la première des 6 fractions contient les nanotubes les plus purs (Fig.2).

Les fractions suivantes contiennent très peu de nanotubes 30 et une grande majorités d'impuretés. La première fraction est réengagée dans un nouveau cycle de purification, en utilisant une nouvelle colonne CPG 3000 A (volume mort : 2 mL ; fractions de 0,5 mL). On récupère 6 fractions. L'observation au microscope montre que les fractions 4 et 5 contiennent des nanotubes monoparois avec une pureté supérieure à 95% (Fig.3).

Les échantillons de nanotubes purifiés sont assemblées et centrifugés jusqu'à l'obtention d'un dépôt noir et d'un surnageant translucide. On enlève le surnageant et on lave les nanotubes déposés avec de l'eau pure afin d'enlever le reste 5 de détergent.

Après 3 min de sonication, on centrifuge à nouveau l'échantillon, on enlève le surnageant, et on recommence les étapes de lavage, sonication et centrifugation à 3 reprises.

Le solide déposé après la dernière centrifugation est 10 lyophilisé pour donner un échantillon sec de nanotubes propres recouverts de lipides polymérisé.

Exemple 3 : Procédé d'obtention des nanotubes dépourvus de polymère lipidique

Les nanotubes obtenus dans l'exemple 2 sont portés à une 15 température supérieure à 90°C pendant environ 14 h dans du tampon Tris, ce qui conduit à la destruction des lipides polymérisés. Un lavage avec un solvant organique, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol, permet d'enlever le reste de polymère.

Exemple 4 : Procédé d'obtention d'anneaux lipidiques polymérisées utilisables en tant que vecteurs de molécules ou de protéines hydrophobes

Les nanotubes entourés de macromolécules polymériques sont soumis à une électrophorèse sur gel d'agarose en utilisant un 25 électrolyte contenant un tampon Tris + glycine avec 0,1% de SDS. Ainsi, les anneaux moléculaires peuvent être détachés des nanotubes de carbone et récupérés afin d'être utilisés dans d'autres applications.

Exemple 5 : Préparation d'un nanotube avec anneaux de 30 macromolécules polymérisées utilisables comme moteurs moléculaires

On mélange une faible proportion de lipide photopolymérisable avec un autre lipide non photopolymérisable choisi parmi des lipides ne formant pas de micelles mixtes, en

solution aqueuse, avec le lipide photopolymérisable. Un lipide non photopolymérisable approprié contient une extrémité faiblement perfluorée, qui ne formera des micelles qu'avec des lipides du même type et ne formera pas de micelles mixtes avec 5 des lipides entièrement hydrogénés.

On procède comme indiqué ci-dessus. On obtient des nanotubes avec deux types de micelles et donc deux types d'anneaux, un seul étant photopolymérisable. Etant donné que les lipides photopolymérisables sont pris en large défaut par 10 rapport à l'autre type de lipides, il ne se forme que très peu d'arrangements polymérisables sur les nanotubes. Après irradiation par UV, les produits sont lavés avec un solvant organique, comme le méthanol ou l'éthanol, afin de retirer tout élément nonpolymérisé autour des nanotubes.

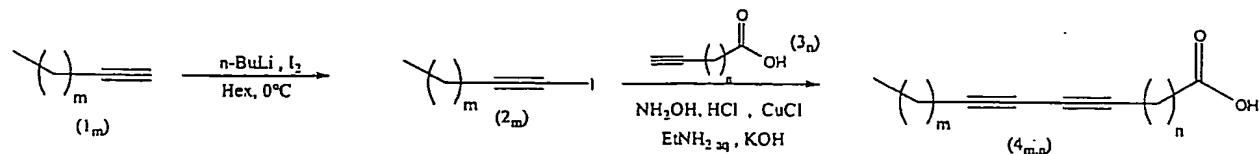
15 Il ne reste alors que quelques anneaux, de préférence un seul anneau, sur le nanotubes qui sont utilisables dans l'application comme nanomoteurs.

Exemple 6 : Synthèse des composés lipidiques utilisés pour la fabrication des structures de l'invention

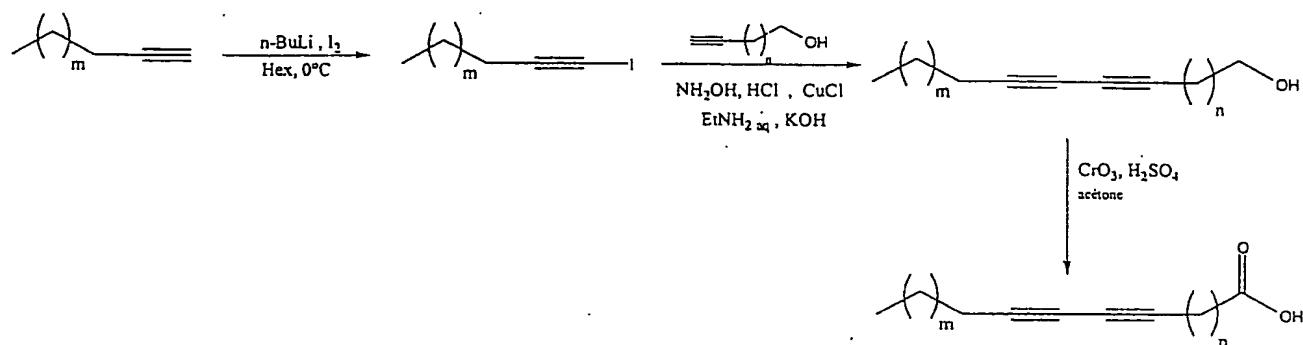
Synthèse

voie générale de synthèse des acides:

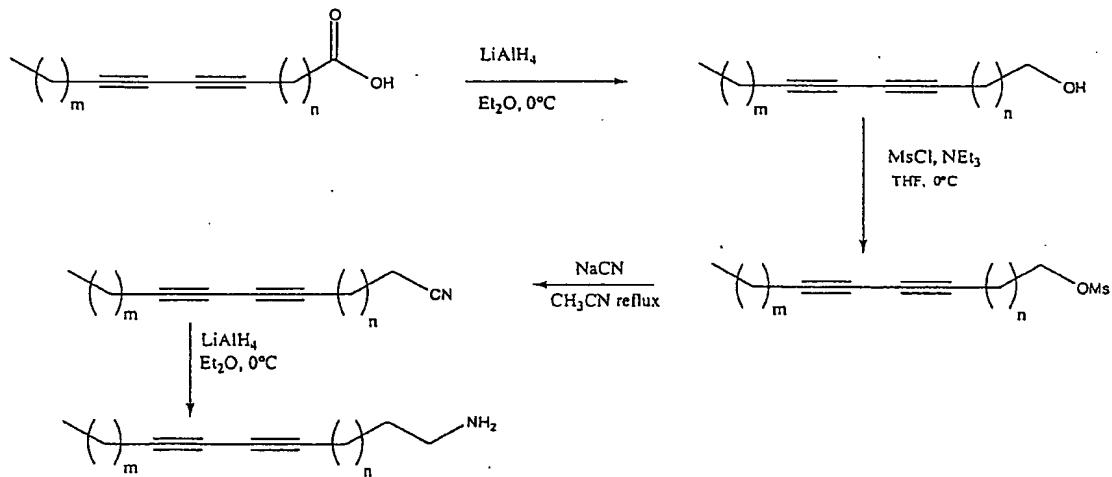
voie 1:



voie 2:

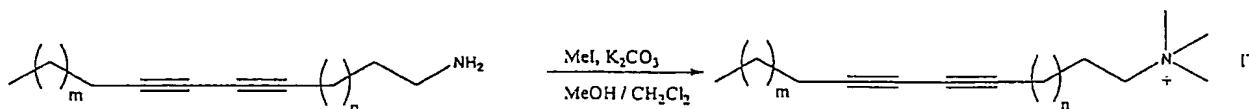


synthèse des lipides amine:

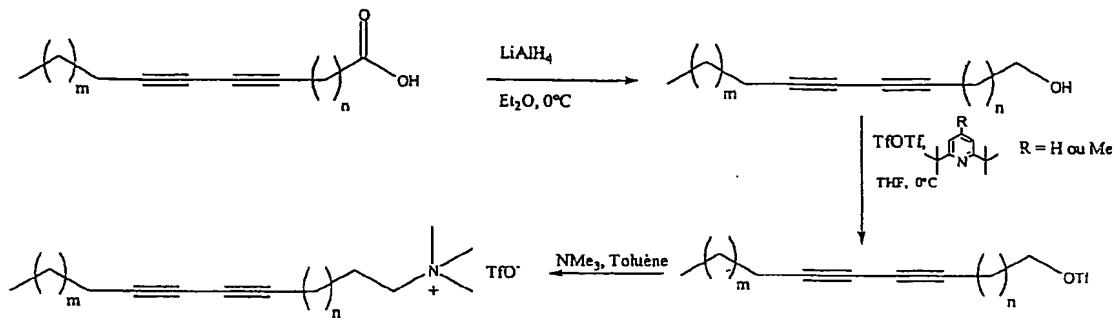


synthèse des ammoniums quaternaires:

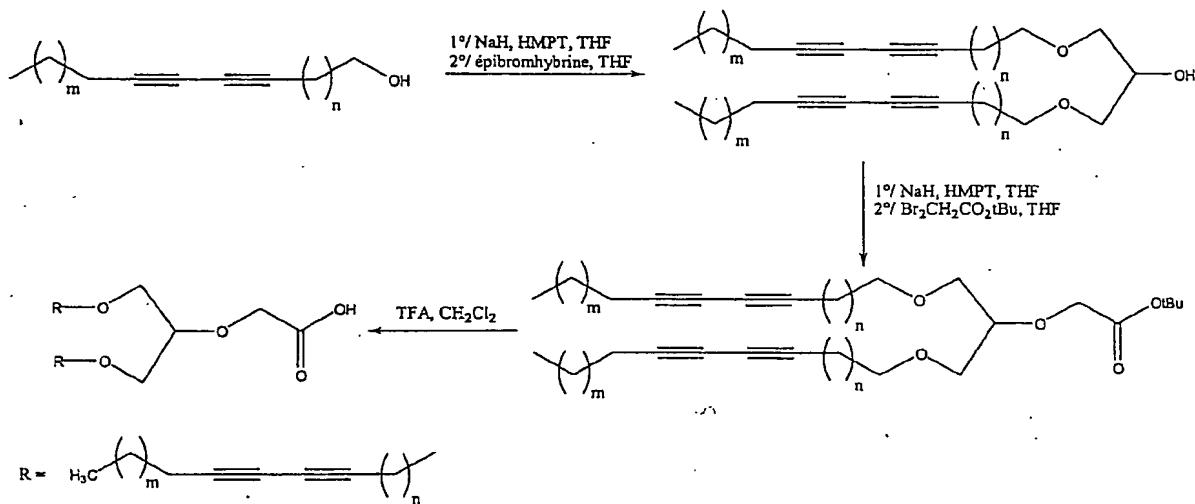
voie 1:



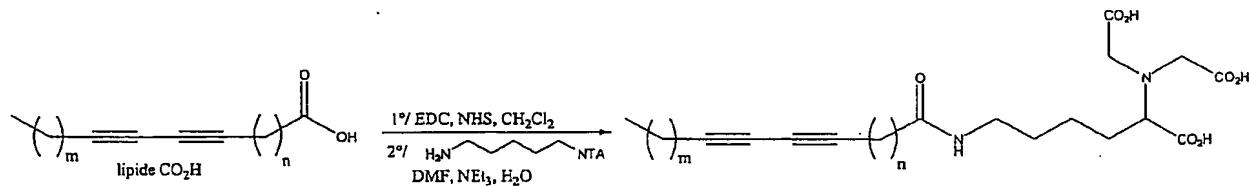
voie 2:



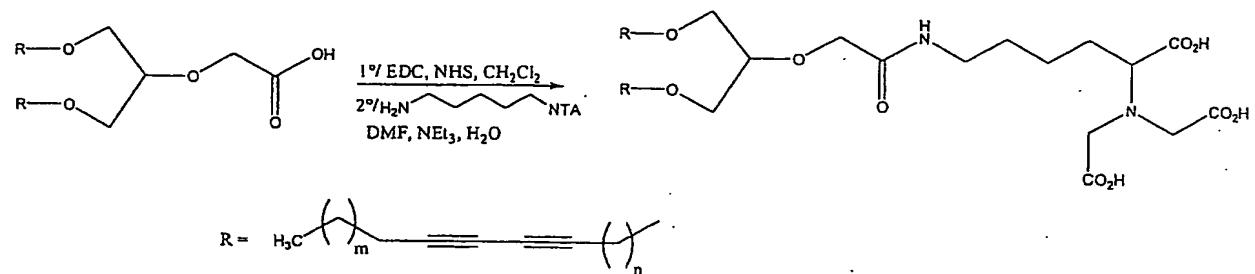
synthèse des lipides acides bibrins:



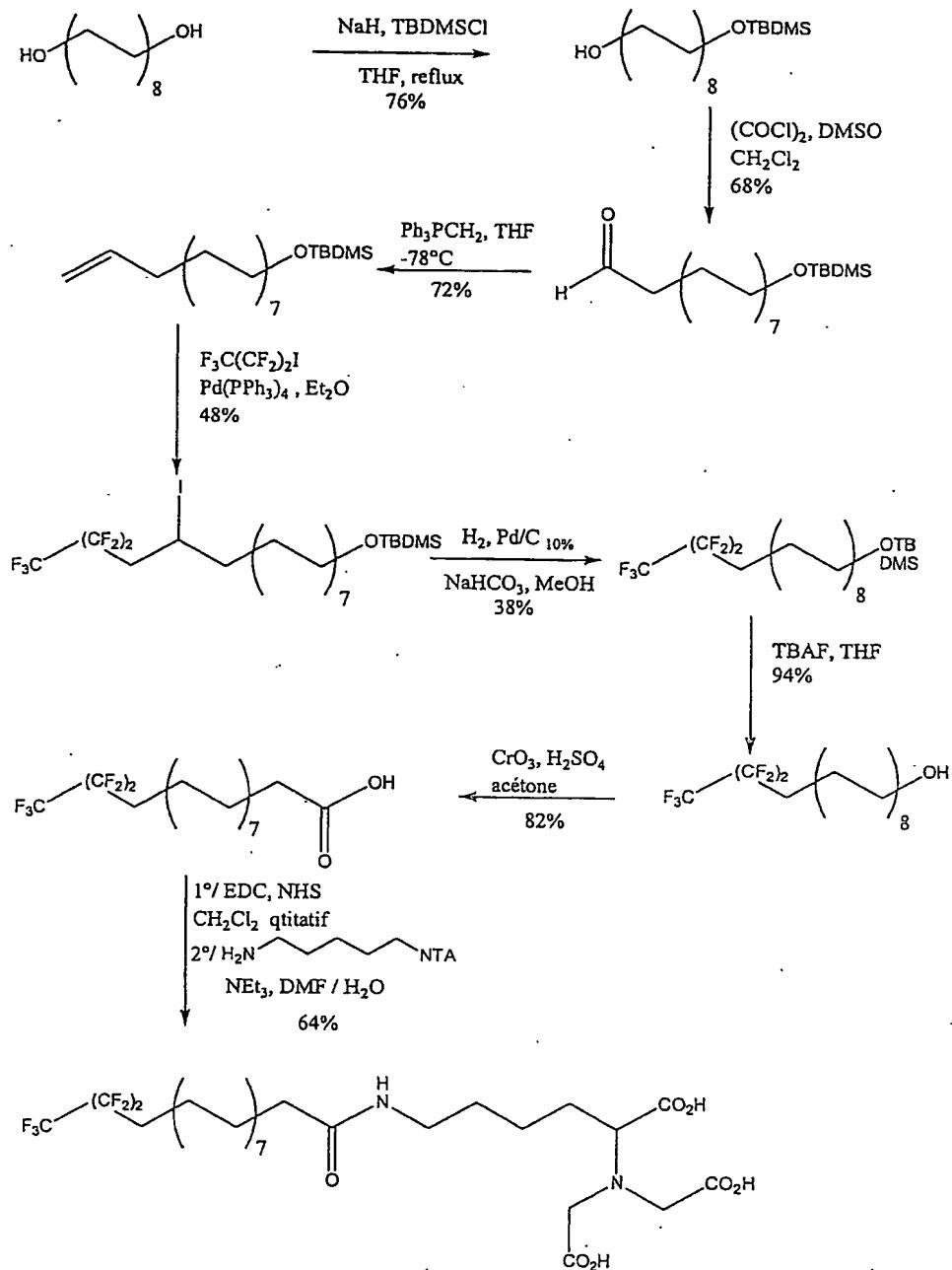
synthèse des lipides NTA:



synthèse des lipides NTA bibrins:



synthèse du lipide fluoré:

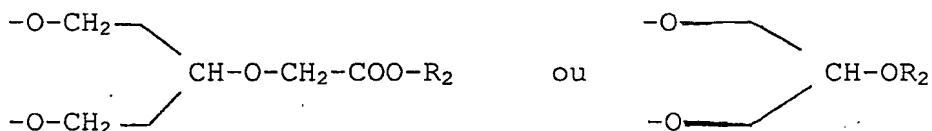


REVENDICATIONS

1/ Nouvelles structures avec auto-organisation de macromolécules autour des nanotubes, caractérisées en ce qu'elles sont essentiellement formées d'anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant des nanotubes, ces composés polymérisés étant obtenus à partir de composés lipidiques, comportant une ou deux chaînes A liées à un groupe Z :

5 - A représentant une chaîne, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$, n et m, identiques ou différents, étant des entiers de 1 à 16,
10 et

15 - Z représentant une tête polaire constituée par un groupe $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}$, $-\text{NH}_2$ ou $\text{N}^+(\text{R})_3$, R étant un alkyle de C1 à C4, et Y un radical $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_1)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, avec R_1 représentant H ou un radical COOH dans le cas où A représente une seule chaîne lipidique, ou un groupe de structure :



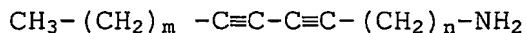
20

avec R_2 représentant un groupe $-\text{COOH}$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{Y}_1$, Y_1 étant un radical $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{R}_3)-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$, avec R_3 représentant H ou un radical COOH,

ou Z ou R_2 peuvent être également des têtes polaires hydrophiles, neutres, de type sucre ou polysaccharide.

Z ou R_2 pouvant également être des têtes polaires hydrophiles neutres de type sucre ou polysaccharide.

2/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des lipides amine de formule



3/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des

ammoniums quaternaires de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{R})_3$.

4/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont des lipides 5 acides avec deux chaînes A fixées à Z.

5/ Structures selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisées en ce que les composés lipidiques à polymériser sont fonctionnalisés par un groupe chélatant.

6/ Structures selon la revendication 1, caractérisées en 10 ce que les composés lipidiques à polymériser sont fonctionnalisés par une tête hydrophile neutre de type sucre ou polysaccharide.

7/ Procédé d'obtention des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il 15 comprend les étapes consistant à :

- mettre en contact des nanotubes bruts avec une solution de lipides de manière à former une suspension stable ;

- polymériser les lipides qui se sont auto-arrangés 20 autour des nanotubes ;

- récupérer les nanotubes enrobés par des anneaux constitués par les lipides polymérisés.

8/ Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les nanotubes bruts sont soniqués dans une solution de lipides 25 dans un milieu aqueux tamponné contenant avantageusement un détergent, ce dernier étant éliminé ensuite par dialyse, puis la suspension de nanotubes dans le tampon aqueux est soumise à un traitement pour polymériser les lipides.

9/ Procédé de purification de nanotubes, caractérisé en ce 30 qu'on soumet les structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 à un traitement afin d'éliminer les anneaux de composés lipidiques polymérisés entourant les nanotubes.

10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on soumet lesdites structures à une chromatographie par exclusion de taille.

11/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce 5 qu'on applique un champ électrique pour retirer les anneaux.

12/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on soumet lesdites structures à un chauffage dans du tampon Tris à une température supérieure à 90°C pendant 14 heures environ pour enlever le polymère et restaurer les nanotubes 10 dénudés.

13/ Application des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour protéger les nanotubes et effectuer si souhaité un raccourcissement contrôlé de ces nanotubes.

14/ Application des structures selon l'une quelconque des 15 revendications 1 à 6, comme vecteurs de molécules hydrophobes ou de protéines membranaires.

15/ Application des structures selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comme moteurs moléculaires.

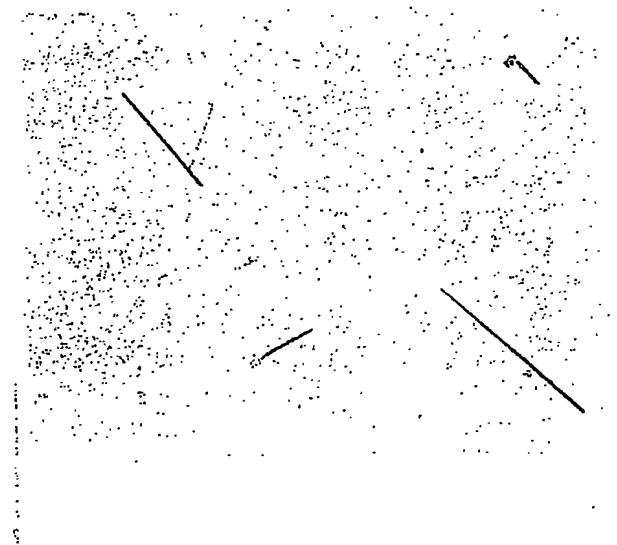
16/ Application des structures selon l'une quelconque des 20 revendications 1 à 6, à la vectorisation de produits notamment dans le domaine pharmaceutique ou cosmétique ou en parfumerie.

Fig 1a



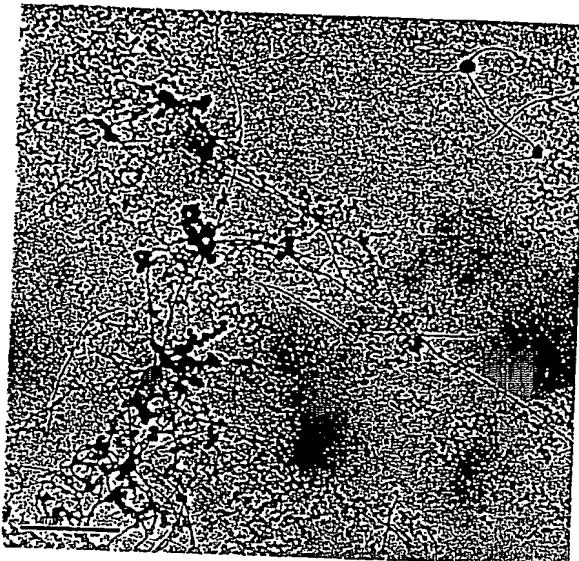
(a)

Fig. 1 b



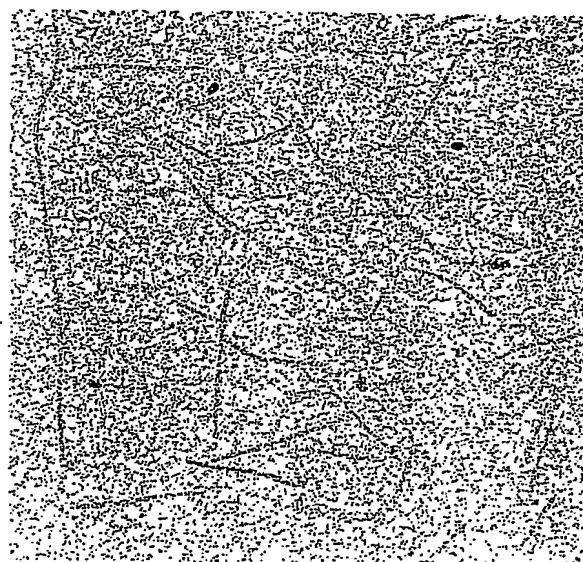
(b)

Fig. 2a



(a)

Fig. 2b.



(b)

Fig 3.

